

⑬ 日本国特許庁 (JP)

⑭ 特許出願公開

⑮ 公開特許公報 (A)

昭56—10451

⑯ Int. Cl.³
B 32 B 15/08
B 65 D 25/14
65/40

識別記号

庁内整理番号

6681—4F
6686—3E
6443—3E

⑰ 公開 昭和56年(1981)2月2日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 14 頁)

⑱ 容器用樹脂被覆金属板

⑲ 特 願 昭54—85289

⑳ 出 願 昭54(1979)7月5日

㉑ 発 明 者 矢部健次

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

㉒ 発 明 者 朝倉正芳

大津市園山一丁目1番1号東レ
株式会社滋賀事業場内

㉓ 発 明 者 佐野広喜

横須賀市長坂832番地

㉔ 発 明 者 相沢正徳

横浜市港北区小机町2625番地

㉕ 出 願 人 東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目
2番地

㉖ 出 願 人 東洋製罐株式会社

東京都千代田区内幸町1丁目3
番1号

㉗ 代 理 人 弁理士 中村至



明 細 書

1. 発明の名称 容器用樹脂被覆金属板
2. 特許請求の範囲

(1) 金属板に樹脂層を介してポリエステル2軸延伸フィルムを被覆せしめた容器用樹脂被覆金属板において、前記樹脂層が高融点ポリエステル(融点 T_{m1} , $T_{m1} \geq 200^\circ\text{C}$)と低融点ポリエステル(融点 T_{m2} , ($T_{m1}-5^\circ\text{C}$) $\leq T_{m2} \leq 10^\circ\text{C}$)とを含有する容器用樹脂被覆金属板。

3. 発明の効果を説明

本発明は2軸延伸されたポリエステルフィルムを金属板に被覆してなる容器(缶やびん)用の樹脂被覆金属板に関するものである。

金属板が成形時に被覆して、防錆性を付与する技術は従来よく知られているが、これらの技術で用いられる樹脂は主にエポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フニール樹脂、熱硬化性アクリル樹脂などの熱硬化性樹脂が一般的である。またポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリオレ



フィンなどの熱可塑性樹脂のフィルムで金属板を被覆することも知られているが、これら熱可塑性樹脂は金属板に対する接着力が劣るために適当な接着剤やプライマーを使用しているのが現状である。熱可塑性樹脂の中でもポリエステルは接着力、耐熱性、食品衛生性の点で他の樹脂よりすぐれた点が多いので、これら樹脂を被覆し金属板を作る提案が多くなされている。例えば、(1)ポリエチレンテレフタレート(PETと略す)系重合体、(2)ポリブチレンテレフタレート(PBTと略す)系重合体、(3)前記(1)、(2)のポリエステル(ET)系重合体、(4)ポリオレフィン系重合体やポリエチレンなどをブレンドした組成物、などの樹脂を金属板に被覆した容器がある。またPETの2軸延伸フィルム(BOフィルムと略す)とポリエチレンなどのポリオレフィンフィルムとを接着剤を介して被覆し、ポリオレフィン面を金属板に被覆した容器などもある。しかしこれらの従来の樹脂を被覆して容器、特に絞り加工で容器を作つた場合次のような欠点を生ずる。



(4) 金属板との接着力が成形加工前の平板では十分あるが、折曲げ、屈曲、二重巻縮、折り加工などの過剰な成形加工を行つたり、容器を帯として作りして衝撃力を与えると、樹脂層に亀裂が入つたり、樹脂層が金属から剥離してくる。

(5) 金属板との接着力を改良するために接着性の高いポリエステルを使用すると必然的に柔軟性、粘着性を帯びるようになり、成形加工性が悪くなる。

(6) 耐熱性が不足するため、レトリート処理などを行なうと樹脂層が金属板から剥離してくる。

(7) 防錆性が不十分であるため、長期貯蔵して多くと容器が腐びて、内容物が腐敗する。

(8) 容器の外側に脱墨印刷、施付を施した容器（外面印刷容器と略す）の製作が困難である。外面印刷容器は一般に金属板の片面に予め樹脂層を被覆し、次いでもう一方の面に印刷し、しかる後に成形加工して容器を作るプロセスであるが、この印刷工程では多色印刷の場合、印刷インク乾燥のため通常150℃以上の高温で50～60分間

-3-



金属板の成形加工性および容器の耐レトリート性、防錆性の点から、ガラス転移温度(25) 55℃以上、融点220℃以上のポリエスタルのフィルムである。かかるポリエスタルの例としてPBT、ポリビタレン-2,6-ナフタレート、ポリ4-シクロヘキシルジメチレンテトラレートなどを挙げることができる。特にPBT-30フィルムが従来上すぐれているので、このPBTを代表例として以下説明する。PBTの性質を損わない範囲内で他のジカルボン酸（例えばイソフタル酸(1,3-PA)、セバシン酸、アジピン酸など）、ジオール（例えばブタンジオール(BG)、ジエチレングリコール(DEG)、トリエチレングリコール(TEG)、1,4-シクロヘキサンジメチロール(1,4-CHD)など）などを混合したもの（好ましくは、酸成分、ジオール成分各5モル多以内）を含むものである。PBTは公知の製膜方法によつて2軸延伸されたものを使用できる。具体例を挙げるならば、ガラス転移点以上結晶化温度以下の温度範囲内で縦方向に2.5～5倍、横

-5-



特開56-10431(2)

熱される。そのため、樹脂層の熱劣化や熱酸化により、成形加工時に亀裂を生じたり、白化や剥離を生じ満足すべき容器を製作するのが困難である。

本発明の目的は、かかる従来技術の欠点を解消せしめ、成形加工性が良く、かつ耐衝撃性、耐レトリート性、防錆性にすぐれた容器を製作するに適した被覆金属板を提供せんとするものである。

上記目的を達成するため、本発明の構成は、金属板に接着層を介してポリエスタル20フィルムを被覆せしめた容器用被覆被覆金属板において、接着層が高融点ポリエスタル（融点 T_{m1} 、 $T_{m1} \geq 200^\circ\text{C}$ 、好ましくは、 $T_{m1} \geq 210^\circ\text{C}$ ）5～80wt%、好ましくは10～70wt%と、低融点ポリエスタル（融点 T_{m2} 、 $(T_{m1} - 5^\circ\text{C}) \leq T_{m2} \leq 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $(T_{m1} - 10^\circ\text{C}) \leq T_{m2} \leq 125^\circ\text{C}$ ）20～75wt%と、好ましくは30～90wt%とからなるポリエスタル接着層である容器用被覆被覆金属板を特徴とするものである。

本発明で言うポリエスタル20フィルムは被覆

-6-



方向に2.5～5倍延伸した後、150～250℃で熱固定された30フィルムが使用できる。特に縦3～5.6倍、横4～5.8倍に高倍率延伸され、かつ220～240℃で熱固定された、面定向した30フィルムが、後述する金属板へのラミネート造り及び成形加工性の面から特に好ましい。

接着層として使用するポリエスタルはジカルボン酸とジオールとからなる飽和ポリエスタルである。ジカルボン酸としては、テフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸などの脂肪族ジカルボン酸を挙げることができる。ジオール成分としてはEO- $(CH_2)_n$ -OH、 $n = 2 \sim 10$ のポリメチレングリコール（例えば、エチレングリコール(EG)、プロピレングリコール(PPG)、ヘキサングリコール(HG)、ジカノメチレングリコールなど）、HO-CH₂-C(R)₂-CH₂-OH、 $R =$ 炭素数1～4のアシル基、の分岐したグリコール（例えばネオペ



-6-

ンチメグリコール（H₂O）など）、D₂O、T
B₂O₃およびシクロヘキサジメタノールのような
シクロヘキサジンを有するジオール、などを使用
することができる。

これらジカルボン酸とジオールとからなる代表
的な飽和ポリエステルとしては、PET、ポリエ
チレンテレフタレート／イソフタレート共重合体
（PET/I）、ポリブチレンテレフタレート
（PBT）、ポリブチレンテレフタレート／イソ
フタレート（PBT/I）、ポリエチレンテレフ
タレート／アジペート（PET/A）、ポリエチ
レンテレフタレート／セバケート（PET/S）、
テレフタル酸とEG/MPOのコポリマーなどを挙
げることができる。特にPET、PBT、PET
/I、PBT/Iが好ましく使用される。

接着層に用いる高融点ポリエステルと低融点ポ
リエステルとの区別は、次に述べる融点測定方法
によつてなされる。すなわち差動走査熱量計（D
SC）を使用し、試料10mgを試料ホルダーにつ
め、窒素雰囲気中で予熱される大体の融解ピーク

-7-

の分子量などにより融点が影響されるので、共
重合モル比は一定を目安であつて、場合によつて
は共重合モル比にばらつきがある。

本発明で言う高融点ポリエステルとは、その融
点（以下、T_mという）が200℃以上であるこ
とが必要であり、結晶性のポリエステルである。
具体例を挙げればPET/I（100/0〜75/25）、
PBT/I（100/0〜85/15）（ただし前述の
ように共重合比は場合によつてはばらつきがある）
などが好ましく使用される。T_mが200℃未満
の場合には高融点ポリエステルと低融点ポリエ
ステルの併用効果が顕現しない。高融点ポリエス
テルのブレンド率が50wt%未満では、ブレンド効果
が認められず、ラミネート工程で圧着時にシワや
気泡が入りやすく、本発明の短く（迅速）に被覆層の
収縮が起る。また巻芯をレトリート処理すると、成
形による変形度の多い部分の被覆層が特に剥離す
る。ブレンド比が80wt%を超えると、金属板と
の接着力が不十分であり、印刷工程の熱で被覆層
のポリエステルの結晶化が進行し、成形加工性が

-9-

特開56-10451(3)

温度よりも約20℃高い温度（PETの場合220
℃）で5分間保持し、完全に溶融した後、液体窒
素中に投入し急冷する。次いでこの試料を再び
10℃/minで昇温し、得られた融解曲線の融解
ピーク温度をもつて融点とする。結晶化速度が遅
かつたため、融点値が比較的高くないためDSCの
融解ピークが現れにくいポリエステルの場合
あるいは非結晶性のポリエステルの場合は、次に
述べるペンネーション法によつて融点を測定す
る。直径約5mm、厚さ2〜4mmの試料を予熱予
熱される融点の約20℃低い温度で、窒素雰囲気中
約20時間熱処理し、熱機械的分析装置（Thermo-
mechanical Analysis）により測定する。装置は
（理学電機機器、微小変位変換増幅器「サーモ
レンタス TMA-1」）を使用し、直径1mmで先端
形状が半球形のニッケル製のピンを用い荷重1gで、窒
素雰囲気中で5℃/minの昇温速度で昇温し、ピン
が250μm貫入した時の温度を融点と定義する。

次に接着層に使用する代表的なポリエステルの
融点を表1に示す。ただし、重合触媒およびポリ

-3-

	PET/I		PBT/I		PET/B		PET/A	
	融点 (℃)	モル比	融点 (℃)	モル比	融点 (℃)	モル比	融点 (℃)	モル比
高融点 ポリエステル	100/0	255	100/0	225	90/10	230	90/10	230
	90/10	255	90/10	208	80/20	205	80/20	215
	85/15	224						
	80/20	211						
低融点 ポリエステル	70/30	178	80/20	190	70/30	170	70/30	180
	60/40	156	70/30	175	60/40	140	60/40	150
	50/50	120	65/35	160				
			50/50	140				
			40/60	130				

-10-

低下する。特に絞り加工の際に被覆層が白化ないしは亀裂を生じ、満足な防錆性を有する容器を作ることができない。

低融点ポリエステルは、その融点（以下、 T_m という）が金属板とのラミネート性接着力の点から高融点ポリエステルの融点より5℃以上低いことが必要であり、かつ容器を加熱処理しても被覆層が剥離しないためには T_m は100℃以上の必要がある。このようなポリエステルは一般に低結晶性ないしは非晶性ポリエステルである。特に容器の防錆性の点から、低結晶性のポリエステルの使用が好ましい。具体例を挙げるならば、PET/I(75/27~50/50)、PET/I(83/17~40/60)（ただし前述のように実混合比は場合によつて数多の巾がある）などが好ましく使用される。低融点ポリエステルのブレンド率が20%未満の場合は成形加工性が悪く、特に外面印刷した金属板と絞り加工する場合に、加工変形度合の大きい部分が白化ないしは亀裂を生じ、防錆性が悪くなる。ブレンド率が95%以上の

-11-

ン酸などが使用される。金属イオンとしてはナトリウム、カリウム、リチウム、亜鉛、マグネシウム、カルシウム、アルミニウムなどが使用される。これらアイオノマーのうち、特に好ましいものはエチレンとメタクリル酸（1~20モル当り、好ましくは2~15モル当り共重合）との共重合体のカルボキシル基の15~80%、好ましくは25~45%を遊離。マグネシウム、好ましくは亜鉛で中和したものである。また遊離のカルボキシル基の一部を低級アルコールでエステル化したものも使用できる。アイオノマーを好ましくは5~80部、特に好ましくは10~25部ブレンドすると、先に述べた改良点のほか、耐衝撃性が改良されるほか、容器に飛肉を充填して衝断を作つた場合、防錆性（耐酸化性）が大幅に改良される。

「炭性ポリオレフィン」とはポリエチレン、ポリプロピレン、プロピレン・エチレン共重合体、ポリブテン、エチレン・酢酸ビニル共重合体などのポリオレフィンに、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、アクリル酸、メタクリル酸などの α 、

-13-

特開56-10481(4)

場合には、ラミネート工程で反応、シワ発生が起り作業性が悪いし、印刷工程できずつきやすい。また容器の耐レトルト性が損われる。

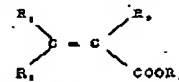
また被覆層のポリエステル100部に対し、ポリオレフィン系樹脂を5部以下、好ましくは30部以下ブレンドすると、接着層の熱分解化が抑制され、成形加工性（特に外面印刷被覆金属板の場合）が更に改良されるし、接着力がより強固になると言う利点がある。また耐熱性の強い内容物の容器として使用した場合、長期貯蔵後でも、ポリオレフィン系樹脂のない場合よりも防錆性がすぐれている。

かかるポリオレフィン系樹脂としては、アイオノマー、炭性ポリオレフィン、エチレンと α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとの共重合体などを使用できる。本発明に使用できるアイオノマーとは α -オレフィンと1~3部の金属イオンを含む α 、 β -不飽和カルボン酸のイオン性塩との共重合体である。 α 、 β -不飽和カルボン酸としてはメタクリル酸、アクリル酸、マレイン酸、イタコ

-12-

β -不飽和カルボン酸およびそれらの銀系水物、ニステル、アミド、イミド、メルカプトアルキルエステル、メルカプトアルキルエステルから選ばれた少なくとも一つのモノマーをグラフト重合したものである。好ましくは、ポリエチレン、ポリプロピレンに銀系マレイン酸またはアクリル酸をグラフト重合させ、ポリマー中のグラフト成分を α モル当り以下、好ましくは2モル当り以下にしたものがよい。炭性ポリオレフィンとして「ADMER」（三井石油化学工業）、「MODIC」（三菱石油化学工業）などの市販品を用いることができる。

エチレンと α 、 β -不飽和モノカルボン酸エステルとの共重合体とは、下記的一般式で表わされる α 、 β -不飽和モノカルボン酸と飽和脂肪族アルコールとのエステルとエチレンとを共重合することによつて得られるものである。



〔式中、 R_1 、 R_2 、 R_3 はH、炭素原子数1~3

-14-

特開256- 10451(5)

面のアルキル基、Bは炭素原子数1～12個のアルキル基を意味する。）

特に好都合な共重合体はアクリル酸又はメタクリル酸とメタノール又はエタノールとのエステルとエチレンとからなる。エチレン含量50～95重量%、好ましくは70～90重量%の共重合体である。この共重合体の代表的なものとして、アクリル酸ニチルとエチレンとの共重合体からなる「エスモポリマー」（日本ユニカー製）を使用することができる。

硬化剤はポリオレフィンやエチレンとα、β-不飽和モノカルボン酸エステルとの共重合体をポリエステルにブレンドすると成形加工性を低下させることなく金属板との密着力が一段と強固な容器を作ることができる。

本発明のポリエステルB0フィルム層および接着層には必要に応じて、酸化防止剤、安定剤、粘剤、粘剤助剤、可塑剤、柔軟改良剤、硬化剤、無機微粒子、アルミなどの金属粉末、有機微粒子、顔料、染料などの添加剤または樹脂を分散、配合すること

-15-

とができる。

また本発明においては、ポリエステルB0フィルム層と接着層との層間は直接接しているのが普通であるが、その間に薄い緩衝剤層やアンカーコート層、放電処理層などが介在していてもよい。

B0フィルム層および接着層の厚みおよび厚み比は容器の使用目的によつて変えることができる。両層の合計の厚みは通常3～500μである。絞り加工によつて容器を作る場合には10～100μ、好ましくは15～50μのものが成形加工性の点から望ましい。容器の蓋のように成形による変形度合が比較的小さく、かつ高度の防錆性が要求される用途には100μ以上の厚いフィルムを使用することもできるが、通常の用途にあつては10～100μ、好ましくは15～50μの範囲のものが使用される。接着層の厚みは金属板の表面粗度によつて異なるが、通常の滑らかな表面の場合には、安定した密着力を得るために2μ以上厚に耐レトルト性を重視する場合に3μ、好ましくは5μ以上である。従つてB0フィルム層：

-16-

接着層の厚み比は1：0.05～5、好ましくは1：0.1～3、特に好ましくは1：0.4～2.5である。

本発明に用いる金属板としては、鉄、アルミ、銅などの通常容器用材料として使用される金属板を挙げることができる。中でも銅板の使用が好ましく、表面処理をしていないブラックプレート、錫や亜鉛などのメッキ銅板、電解クロム酸処理銅板、リン酸やクロム酸などの化学薬品で表面処理した化成処理銅板などが使用でき、特に容器の防錆性、経済性の点から化成処理銅板、電解クロム酸処理銅板が好ましい。金属板は通常0.01～5mm、好ましくは0.1～0.5mmのものが容器として使用される。

本発明の被覆金属板の製造の代表的な方法について次に述べる。

(A) まずポリエステルB0フィルム層と接着層とからなる複合フィルムを作つておき、これを金属板にラミネートする方法。

(B) ポリエステルB0フィルムと接着層フィル

-17-

ムを別個にそれぞれ作つておき、まず予熱された金属板に接着層フィルムをラミネートし、次いでB0フィルムをその上にラミネートして一体化する方法。

(C) 接着層の組成物を金属板に押出ラミネートし、次いでB0フィルムをその上に積層する方法。

ラミネート作業性、収率の点で前記(B)の方法が経済性に優れている。(A)の方法を採用する場合、複合フィルムの製造は(1)B0フィルム層のポリエステルと、接着層のポリエステルとを共押出し、2點加熱処理する方法、(2)B0フィルム層のポリエステルを延伸または一軸延伸フィルム上に接着層を押出ラミネートした後、延伸・熱処理する方法、(C)B0フィルム上に接着層を押出ラミネートする方法などによつて製造される。

次に被覆金属板の製造の代表例をPET-B0フィルム層を有する複合フィルムの場合を例にとつて詳細に述べる。

(a) 接着層の粘着温度以上（通常80～250℃、

-18-

好ましくは $20 \sim 200^\circ\text{C}$ に加熱されて通液送りされる金属板に接着フィルムを供給し、加熱下（温度 $1 \sim 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $3 \sim 50^\circ\text{C}$ ）に粘着させる接着工程。次に加熱温度よりも高温（通常 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $210 \sim 240^\circ\text{C}$ ）に再加熱して、接着を完成させる本接着工程（圧力は必ずしも必要としない）。次いで粘着温度よりも少なくとも 50°C 低い温度に急冷する工程からなる方法。

(b) 前記(a)法のように被覆層温度と本接着温度とを常に2段に區別せず、本接着温度に予加熱された鋼板に圧着した膜、(a)法と同様に急冷する方法、などがあるが、ラミネート作業性の点で(a)法がすぐれている。いずれの方法に於ても本接着温度が被覆金属板の成形加工性、容器の防錆性の点から重要である。本接着温度がPBT-DOFフィルムの融点以上の場合にはPBT-DOFの延伸配向性が消滅し、劣延伸状態に近づいてしまうので、成形加工性が低下する。特に印刷工程を施すラミネート板を絞り加工すると、加工後の厳しい容器

-19-

を調製して若干のしごきを加えることもできる。絞りカプはさらにしごきポンチとしごきダイスの間でしごき加工することもできる。この場合のしごきはポンチとダイスの間のクリアランスを調節することにより変えられるが普通 $10 \sim 50\mu$ の範囲にあることが望ましい。

また、容器蓋の製造は、前記被覆金属板を円板などの形状に打ち抜き、次いで絞り加工、プレス加工、ビード加工、ロール加工、スコアリングなどにより、スタリユ-キャップ、ペーパー・ベキルム・キャップ、アンカー・キャップ、ヘネックス・キャップ、クラウン・キャップ、ビルファ-・ブルーフ・キャップ、ビール・オフ・キャップ、缶蓋（カン・ニンド）などのそれぞれ既知の容器蓋の形に成形する。

かくして製作された被覆金属容器は食料、飲料、あるいは石油類などの液体、菓子類、ローミー、紅茶類などの化粧品、およびそれらの容器の蓋として使用される。

上述したように、本発明は、接着層に高融点ポ

-21-

特開第86-10451(e)

の印刷に亀裂を生じ、底部の環状ビード部分は白化ないしマイクロクラックを生じ満足な容器を作ることができない。

次に本発明の被覆金属板を絞り加工して容器を製造する代表例を述べる。

被覆金属板を円板、円板、矩形、正方形などを任意の形状に打ち抜き、そのさい多角形板の場合には、素材の微断を防止するために、角の部分にRを付けることができる。ついで絞りダイスとポンチを用い絞り加工し、絞りされたカップ状成形物を成形する。通常絞り比は $1.1 \sim 3.0$ 、好ましくは $1.2 \sim 2.8$ にとられる。したがって、絞り容器はこのカップ状成形物を側面無縫目容器として用いることができる。

しかしながら、底面と比べ側壁の高い絞り容器は第1回の絞り工程で得られたカップを再びより小径の再絞りダイスと再絞りポンチの間で2回目、またはそれ以上の再絞り加工を行ない深絞りカップ状容器を製造する。

このとき絞りダイスとポンチの間のクリアランス

-20-

リエステルと低融点ポリエステルのブレンド物を用いた容器用樹脂被覆金属板としたので、次の効果を得るものである。

(a) 成形加工性が良好で、絞り加工で作った容器、特に外面印刷容器用に適した被覆金属板が作れる。容器の防錆性は非常によい。高融点ポリエステルだけの場合には、被覆金属板の打抜き、折曲げなど、衝撃刀が加わる加工工程や絞り加工工程で、被覆層の白化ないしは金属面からの剥離が起り、耐腐力、防錆性の低下をまねく。低融点ポリエステルのみの場合には、打抜き時に被覆層のヒゲが発生し、後の絞り加工時のトラブルの原因となる。

(b) 印刷工程で、接着層のポリエステルの熱所品化が抑制されるので、外面印刷された金属板の成形加工性の低下がない。従来技術の高融点ポリエステルだけの場合には熱所品化が進み、成形加工性、特に絞り加工性が低下する。低融点ポリエステルだけの場合には、印刷工程の熱で軟化し、流動しやすい状態にあるので、工程中のラミネー

-22-



ト板の断面中に被覆面がキズがつきやすい。

(4) 容器を加熱処理（ポイル、レトルト殺菌など）しても、被覆層は金属面と密着しており、防錆性が良い。高融点ポリエステルの場合には加熱処理時に被覆層の結晶化が更に進行するため接着力が低下し、被覆層の剥離をまねき、防錆性が悪い。低融点ポリエステルのみの場合には、加熱処理中に被覆層が軟化し、接着力が低下するので、加工歪み度合いの大きい部分の被覆層の剥離が起り、防錆性が悪い。

(4) 缶詰のような長期貯蔵用容器では、高融点ポリエステルの高耐熱性によるバリや積聚と低融点ポリエステルの高い被覆力の相乗効果により、長期貯蔵後でも劣化が見られない。高融点ポリエステルのみの場合には、接着力が低いため、缶を断りしたりすると被覆層が簡単に剥離し、その部分から金属の腐蝕がはじまる。また一部で腐蝕が始まると被覆層の下で腐蝕が周囲に広がる。低融点ポリエステルのみの場合には非晶性のため長期防錆性が劣る。

-23-



にロールプレスでラミネートし被覆層を行なう。次いで200～250℃のオープン中で90秒加熱して半被覆を行ない、水冷して片面被覆鋼板を得る。この被覆鋼板についてラミネーションを次の基準により判定した。

(4) 気泡、シワの判定基準

- ：気泡、シワが見られない。
- △：長さ10mm以下2～3ヶ所見られる。
- ×：多数見られる。

(4) 縮率の判定基準

- ：縮率が2%未満
- △：2%以上3%未満
- ×：3%以上

(4) 成形加工性（絞り加工性）

片面被覆鋼板の樹脂が破損されていない面に100g/㎡の厚さにアクリル系のカラート塗料を塗布し、190℃のオープン中で10分間焼付けした後、室温まで放冷する。次いでタンデム印刷機で青色を印刷し、150℃で10分間焼付け、室温まで放冷後、再び黄色を印刷し、焼付け。被

-25-

被覆層56-10451(7)

(4) 金属板に被覆層をラミネートする工程で予熱された金属板にプレスロールなどの手段で圧着する場合、シワや気泡が入らず、ラミネート作業性が良い。従来技術では被覆層のポリエステルの融点には程に配慮が払われていたため、高融点ポリエステルを用いた場合は金属板との接着力の低いものしか得られない。低融点ポリエステルの場合には、予熱された金属板に圧着する際に被覆層が軟化し粘着性を帯びたり、伸びたりしてシワや気泡が入り、作業性が悪い。またポリエステルフィルムは熱収縮を抑制できないので、金属板の縁の部分は被覆されない部分が生じる。

上記の効果を実施例に基づいて具体的に説明する。

なお、本実施例に分ける判定基準および評価方法は次のようにして行なった。

(1) ラミネーション

トリロールエタレンで脱脂した被覆0.17mmの低炭素2回正延生鋼板または鉄電線クロム酸処理鋼板と複合フィルムとを重ね合わせ90～150

-24-

℃を同様に行なう。最後に仕上げノスを塗布し、175℃で10分間焼付け、室温まで放冷することにより、印刷した鋼板を得る。この印刷した被覆鋼板を直径154.5mmに打ち抜き、印刷面が径の外側となるようにして絞り加工を2段に分けて行ない、直径83mm、高さ44mmで底部に環状ビード部を有する側面縮減自在缶、また被覆0.21mmの鋼板から同様にして被覆鋼板を作り、管法により缶蓋を各4製作し、次の基準により判定した。

判定基準

- ：鋼板のシワ、フィルムの変色、傷などの欠点が見られないもの。
- △：部分的に鋼板にシワが入ったり、缶胴部、缶底の環状ビード部が部分的に白化するもの。
- ×：鋼板にシワが多量に生じたり、フィルムに割れ、亀裂の生じるもの。

(4) 防錆性および接着力

缶にまぐろ醤油味付、さけ水煮のほか、賛助協会の厳しい例として食研で味付したまぐろドレッシング

-26-



-249-

特開55-10451(8)

シシなどの食品を充填し、断面を2重巻締めして120℃、90分レトルト処理を行ない缶詰を作る。これを30℃で6、10ヶ月貯蔵し加温促進貯蔵テストを行ない、同時に、発酵の状況、フィルムの変質力を調べ、次の基準により判定した。

(4) 防錆性の判定基準

- ◎：鋼板の腐食、発酵が全く見られないもの。
- ：内容物の液相と気相との境界面が若干変色する程度で実用上問題のないもの。

△：成形加工後の缶胴部または缶底の現状ビード部に、ブラスター状の腐が見られるもの。

×：全面に発酵が見られるもの。

(5) 接着力の判定基準

- ◎：クロスガントを入れても強固に接着して剥離しないもの。

○：クロスガントにより接着力の低下が若干認められるもの。

△：クロスガントを入れるとフィルムが剥離するもの。

-27-

×：フィルムに割傷が認められるもの。

実施例1

25℃、γ-クロロフェノール中で測定した固有粘度(IV)0.62のPET、0.88のPET/I(共重合率0.85/15)、0.98のPET/I(60/40)、1.0のPET/I(45/55)を用意し、表2に示す組成比の初等層組成物とPETのみとを共押出し厚さ250μの米延伸フィルムを作った。このフィルムを常法にエチレン式延伸機で80℃で3.3倍延伸し、引張テンションに達して90℃で3.5倍延伸した後、233℃で緊張熱固定を行なった。得られたフィルムは全体の厚み20μでPET-80層12μ、接着層8μのものであった。

厚み0.17mmの2回冷延された電解クロム酸処理鋼板の片面に、上記フィルムの無着層面が接するように140℃、圧力15kg/cm²で仮接着を行ない、次いで230℃、加圧なしで本接着を行ない水冷してラミネート鋼板を作った。このラミネート鋼板の片面を印刷した後、通常加工により缶

-28-

面無縫目缶を作ると共に、同時に厚み0.21mmの電解クロム酸処理鋼板から缶蓋を作った。出来上がった缶にさけ水液、まぐろドレッシングを充填し、巻締を行なった後、レトルト処理を行ない缶詰を作った。缶詰の一部を高さ80mmからリリウム床上に落下させ、缶の一部をへこませた。これらの缶詰を50℃で長期貯蔵した後、防錆性、鋼板との接着力を評価した。結果を表2に示す。

本発明に係る1~4のフィルムを被覆した缶胴板は気泡、シワの発生もなく成形加工性も良好であった。

また缶詰を長期貯蔵後開缶したところ、缶のへこんだ部分はフィルムの割傷もなく、良好な防錆性能を示し、さけ水液ばかりでなく、まぐろドレッシングのように腐蝕性の強い酸性食品にも耐えられるという優れた防錆性を示した。一方、接着層として単独のポリエスチレンを用いた比較例の5、6の被覆鋼板はラミネート性、成形加工性、耐腐蝕性、防錆性が不十分である。

-29-

-250-

特許56-10451(g)

表 2

フィルム No.	接着層組成比 (重量%)				ラミネート性		成形 加工性	さけ水素 (50℃, 10ヶ月)		まぐろドレッシング (50℃, 6ヶ月)	
	高融点ポリエステル		低融点ポリエステル		気泡、シワ	熱収縮		耐熱性	接着力	耐熱性	接着力
	PBT	PBT/I (85/15)	PBT/I (60/40)	PBT/I (65/35)							
1	10			90	○	○	○	○	◎	○	○
2	20			80	○	○	○	◎	◎	◎	◎
3	20		50	50	○	○	○	◎	◎	◎	◎
4	50		50	20	○	○	○	◎	◎	◎	◎
(比較例)											
5				100	△	△	△	×	△	×	△
6		100			△	△	×	×	△	×	×

表 3

フィルム No.	接着層組成比 (重量%)				ラミネート性		成形 加工性	さけ水素 (50℃, 10ヶ月)		まぐろドレッシング (50℃, 6ヶ月)	
	高融点ポリエステル		低融点ポリエステル		気泡、シワ	熱収縮		耐熱性	接着力	耐熱性	接着力
	PBT	PBT/I (85/15)	PBT/I (65/35)	PBT/I (80/20)							
8	10	50	60		○	○	○	◎	◎	◎	◎
9	20	30 ^{*1}		50	○	○	○	◎	◎	◎	◎
10	20	50 ^{*1}		50	○	○	○	◎	◎	◎	◎
11	20	60		20	○	○	○ [△]	◎	◎	◎ [○]	◎
12	20		70	10 ^{**}	○	○	○	◎	◎	○	○
(比較例)											
13	20	70	10		○	○	×	×	×	×	×

*1 PBT/I (80/20)

*2 P(MPG/EG) (2/2) (60/40) (55/45)

*3 無開孔のどく一部にやや白化が見られるが、レット処理によって、白化は消える。

-30-

比較例1

実施例1のm1の接着層組成物のみを溶媒により溶解抽出して厚さ20μmの単層フィルム(No.7)を得た。実施例1と同様の条件でラミネートして被覆鋼板を作り、印刷工程を経て両面無縫目台を作った。所収印刷面および凹部の環状ビード部分が部分的に白化(成形加工性:△)していた。まぐろドレッシングを充填し、レット処理を行ない防錆性のテストを行なったところ、50℃、3ヶ月で凹部が全面に腐蝕し(防錆性:×)、印刷部のフィルムの強弱が見られた(接着力:×)。

実施例2

実施例1で用いたポリエステルおよびPBT/I (80/20) EVO93。低融点ポリエステルとしてTPA/IPA = 55/45、EPO/EG = 60/40でT₀₂ = 115℃のP(EPG/EG) (2/2)を用意し、表3に示す組成比の接着層組成物を作った。次に実施例1と同様にPBTと接着層組成物とを共押出して、厚さ320μmの未延伸フィルムを得た。これを縦方向に3.5倍、横方

-31-

向に3.5倍延伸した後235℃で緊張熱固定し、厚さ26μm(延伸率20倍16μm、接着層10μm)のフィルムを作った。

厚さ0.17mmの2回冷圧延された電鍍クロム鋼板の片面に150℃、圧力20kg/cm²でフィルムを仮接着し、次いで220℃、加圧なしで本接着して、水冷したラミネート鋼板を作った。このラミネート鋼板の他の面に印刷を施した後、成形加工を行なつて両面無縫目台を作った。またQ21鋼の同様の鋼板から同様にラミネート、印刷を行ない凹部を作った。出来上がった白にまぐろ醤油を塗り、まぐろドレッシングを充填し、レット処理して凹部を作った。

本発明に係るNo.8~12の被覆鋼板はラミネート性、成形加工性、防錆性、延伸力が良好であつた。また印刷面他も良好でへこんだ部分の剥離、剝離も認められなかつた。一方、高融点ポリエステルの配合割合が多いNo.13の被覆鋼板は成形加工性が悪く、加工の際に凹部の一部に亀裂を生じ、また凹部部の環状ビード部分が白化してあり、

-32-

特開2005-104510号

図面に示した場合、これら欠陥部の腐蝕が激しかった。また耐腐蝕性が不足していた。

比較例2

PET（実施例1で利用したもの）とPI/PBT/5（40/40）、 $T_{m1}=980^{\circ}\text{C}$ を30:70に混合し、本発明の範囲外の溶着溶融膜を作った。実施例2と同様に、PETと上記溶着溶融膜組成部とを共押出し、厚さ320μmの未延伸フィルムを得た。これを縦3.5倍、横3.5倍に0.07で同時2軸延伸し、235℃で熱硬化固定し、厚さ26μm（厚み比：実施例2と同じ）のフィルム（例14）を得た。実施例2と同様に評価した結果、ラミネートでシワや気泡が多量発生（×）無収縮率は15%（×）で、欠陥の多い製品無様品をしか作れなかつた。レトルト処理後の食品を開封したところ、腐蝕部のフィルムが剥離してあり、缶詰容器として使用できない。

実施例3

溶着溶融膜組成部として次のものを用き、表4の組成物を作った。

PET IVO45

PET/I(85/15) IVO90

PET/I(70/30) IVO92

PET/I(60/40) IVO94

PET/I(70/30) IVO110

PET/I(65/35) IVO111

「サーリン」1706（ E_0 タイプ、メル
ト・インゲアグ×0.7g/10mm）（デュポン
社製）

一方、PET（IVO42）を溶着により溶融
押出し、縦3.5倍、横3.5倍に同時2軸延伸し、
235℃で熱硬化固定し、厚さ16μmのPET-
B0を作った。このPET-B0上に表4の溶着
膜を厚さ15μmに押出しラミネートし、2層フィ
ルムを作った。

実施例1と同様に0.17mmの2回圧延された
電解クロム鍍処理鋼板の片面に、140℃、圧力
10MPaで溶着膜し、次いで230℃、加圧なし
で本硬化し、水冷してラミネート鋼板を作った。
このラミネート板の他面を印刷し、成形加工を行

-33-

-34-

表 4

フィルム No	溶着膜組成比						ラミネート性	成形	さけ水素		さけるドレン シワ		さけるドレン シワ				
	ポリエステル ^{※1} (部)				「サーリン」 (部)	延伸、シワ			無収縮		(50℃, 10ヶ月)		(50℃, 6ヶ月)		(50℃, 10ヶ月)		
	高融点ポリエステル		低融点ポリエステル								耐腐性	耐腐力	耐腐性	耐腐力	耐腐性	耐腐力	
	PET	PBT/2(85/15)	PBT/2(30/70)	PBT/2(65/35)													
15	12		45	40	18	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
16	25			75	25	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
17	25		50	25	25	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
18	35			65	15	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
19	25	35		40	18	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
20	20	40		20	18	○	○	○	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	
(比較例)																	
21	20	65		15	18	○	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×	
22			45 ^{※2}	55 ^{※3}	18	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×	

※1 ポリエステル合計100部

※2 PET/I(70/30)

※3 PET/I(70/30)

表 5

フィルム No	溶着層膜厚比				ポリオレフィン (部)	ラミネート性		成形 加工性	さける溶融膜厚 (50℃, 10ヶ月)	
	ポリエステル ^(※1)		ポリオレフィン ^(※2)			延伸、シワ	無収縮		耐腐性	耐腐力
	高融点ポリエステル		低融点ポリエステル							
	PET	PBT/I(65/35)	サーリン	その他						
23	25	75	10	10 ^{※3}	○	○	○	◎	◎	
24	25	75		15 ^{※4}	○	○	○	◎	◎	
25	25	75	10	2 ^{※5}	○	○	○	◎	◎	
(比較例)										
26	25	75		57 ^{※1}	○	○	×	×	△～×	

※1 ポリエステル 合計100部

※2 炭性ポリオレフィン・アドマ・P2050

※3 炭性ポリオレフィン・アドマ・P2050

※4 炭性ポリオレフィン・アドマ・P2050

-35-

-252-

H5556- 10451(m)

なつて側面腐蝕目録を作つた。同様にして厚さ0.21mmの同種の銅板から偽造を作つた。本発明に係る#15~20は「サーリン」なしの場合よりも、ラミネート速度を高速にしてもシワ、気泡が入らないので、更に高速ラミネートができる長所を有していた。また#11と#20の被覆金属板の比較に於て、「サーリン」ブレンドにより成形加工性が改良されていることが判明した。

さけ本発明、まぐろドレンシングの偽造を実施例1と同様に作り、長期貯蔵テストを行なつたところ、いずれも良好な防錆性を示した。まぐろドレンシングより、10ヶ月の厳しい貯蔵テストで、「サーリン」ブレンドの効果は#11と#20とで比較したところ、#11の防錆性は○〜△であり、#20は◎であり、「サーリン」ブレンドにより防錆性が更に改良されていることがわかつた。一方、高融点ポリエスチルが多すぎる#21の被覆金属板は成形加工性が悪く、良い偽りができなかった。低融点ポリエスチルの#22の被覆金属板はラミネート性が悪いので満足な偽りを作ること

-35-

ができなかつた。

実施例4

接着層組成物用樹脂として実施例3の如く、次のポリオレフィンを用途し、#5の組成物を作つた。

食品ポリオレフィン・アドマー・H5050
(ポリエチレンタイプ、マルト・インデンタス
4g/10mm²、三井石油物産)

「アドマー」H5305(ポリプロピレンタイプ、マルト・インデンタス22g/mm²)

エチレン・アクリル酸エチル共重合体「BEA」
コポリマ DFD36169(アクリル酸エチル
含量18wt%、マルト・インデンタス 6g/10
mm²、日本ユニカー物産)

実施例3と同様にして、厚さ16μのPBT-B0に表5の組成層組成物を厚さ1.0μに押出ラミネートし、厚さ26μの2層フィルムを作つた。

このフィルムを片面にフェノール・ニボキサン染料60mg/dm²を予め塗布した厚さ0.17mmの2回市販された電解クロム酸処理銅板の非塗布

-37-

面に仮接着(140℃、圧力20kg/cm²)し、250℃で本接着して、直ちに水冷し、ラミネート板を作つた。次に成形加工を行なつて側面腐蝕目録を作り、まぐろ醤油漬付の偽造を作つた。本発明に係る#23~25の被覆金属板は良好な成形加工性、防錆性を示した。一方ポリオレフィンのブレンド量の多い#24の被覆金属板は成形加工性が悪く、満足な偽りを作ることができなかった。

実施例5

フィルム#2、9、11、15、20を厚さ0.24mmのトリタレンで脱脂したブラツクプレートに仮接着(140℃、圧力20kg/cm²)した後、250℃で本接着し、水冷して被覆金属板を作つた。この材料を用いて、直径73mm、高さ18mmのメタリニウムキャップを成形した。いずれもフィルムの剥離も認められず良好なキャップを作ることができた。このキャップ内底にマニエーズおよびトマトビニールをそれぞれ調剤に調剤し、表面をガラス板でカバーし、50℃で1ヶ月間貯蔵後腐蝕状態を観察したところ、発錆もなく良好な防

-38-

錆性を示した(◎)。比較のために本発明以外のフィルム#6、22、26を用いて同様にメタリニウムキャップを作り、防錆性を調べたところ、ラミネーションに端が認められ、防錆性が不十分であつた。

実施例6

フィルム#4、8、18、23を厚さ0.55mmのアルミ板の両面に仮接着(150℃、圧力10kg/cm²)した後、240℃で本接着し、水冷して被覆金属板を作つた。次いで、他の一面にエガキン・クレア系の外面塗料を塗布し、195℃で10分間焼付けた。この材料を用いて、通常の方法で53mm径のイージーオープン蓋を成形した。

一方、電解クロム酸処理銅板に市法によりフェノール・エガキン系内面塗料を行ない、ヘンダ付けた53mm径、高さ135mmの筒体を用意し、これにコーヒーを充填した。次いで母蓋と二重を接続、レット処理して偽造を作つた。50℃で6ヶ月貯蔵した結果、筒の開口部が良好であり、かつアルミ板からのフィルムの剥離、色褪の発錆もなく良好な防錆性を示した。

-39-

比較例として本発明以外のフィルム4, 13を用いたアルミ被覆は、蓋のチャック・ワール・ラジエス部分の被覆層の白化が見られ、6ヶ月貯蔵後ではブリストー状の発酵が見られ、開口性も不満足であった。

特許出願人 東レ株式会社(外1名)
代理人 中村 三



特開56-10451(12)

手続補正書

昭和56.5.28
日 月 日特許庁長官 川原 隆 監
(担当書記官)

補正コード

1. 事件の表示 昭和54年特許第35229号
2. 発明の名称 容積用明瞭被覆板
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住所 東京都中央区日本橋区町2丁目2番地
名称 (315)東レ株式会社
代表取締役 長 豊 吉 次 共
社 長 (他1名)
4. 代理人
郵便番号 103
住所 東京都中央区日本橋区町2-2東レビル
東レ株式会社 特許部
[TEL 245-5648]
氏名 (8040) 中村 三
5. 補正命令の日付 自 発
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄
8. 補正の内容



-60-

-1-

- (1) 明細書 第5頁9行目
「説明する。P&Tの」を「説明する。ととて
P&Tは、P&Tの」と補正する。
- (2) 同 第8頁14行目
「船形張形」を「船形張計」と補正する。
- (3) 同 第9頁18行目
「ブレンど比が」を「ブレンど比が」と補正する。
- (4) 同 第11頁18行目
「金属板と」を「金属板を」と補正する。
- (5) 同 第12頁8～9行目
「の場合」が更に「利点がある。」を「の場合」、
「接着力、耐腐蝕性が更に改良されるという
利点がある。」と補正する。
- (6) 同 第14頁14行目
「a, b」を「a, b」と補正する。
- (7) 同 第39頁7行目
「板の両面」を「板の片面」と補正する。
- (8) 同 第39頁13行目
「電解クロム酸処理鋼板」を「厚さ0.23mmの

-2-

リキ板」と補正する。

- (9) 同 第39頁18行目
「板の開口性」を「板蓋の開口性」と補正する。

-5-

-254-

特 許 補 正 書 65.10.3
昭和 年 月 日

特許庁長官 御 出 願 願 望

1. 事件の表示 昭和54年特許願第85289号
2. 発明の名称 無機炭素繊維複合金属板
3. 補正をする者
特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋室町2丁目2番地
名 称 (315) 東レ株式会社
代表取締役 社長 井川正雄 (他1名)
4. 代理人
郵便番号 103
住 所 東京都中央区日本橋室町2-2東レビル
東レ株式会社 特許部
(TEL 243-5648)
氏 名 (8040) 中 村 至
5. 補正命令の日付 日 月 年
6. 補正により追加する発明の数 2 個
7. 補正の対象 明細書の「発明の総括的説明」の欄
8. 補正の内容

-1-

- (4) 同 第32頁11行~12行目、
「まぐろの骨加味付」を「さけ水煮」と補正する。
- (5) 同 第33頁4行目、
「およびP8」を「およびIV=0.70のP8」と補正する。
- (6) 同 第34頁9行~10行目
「デニオン社製」を「デニオン社製のアイソノマー」と補正する。
- (7) 同 第40頁5行目の次に下記の文(実施例7、実施例8)を追加する。
「実施例7
フィルムM11、20、21の接着層組成物を厚さ16μのポリイミド上に厚さ10μに押出ラミネートし、全体の厚み26μの2層フィルムを作った。これらのフィルムを厚さ0.17mmの2回冷圧延された電極クロム酸処理処理鋼板の片面に140℃、圧力10kg/cm²で接着層し、次いで205℃および250℃で加圧して本接着し、水冷してラミネート鋼板を作った。これらのラミネート鋼板の他面を印刷し、板加工を行なつて両面銅

-3-

特許第56-10451(13)

- (1) 明細書 第15頁18行~19行目、
「金属粉末、有機溶剤」を「金属粉末、無機溶剤、有機溶剤」と補正する。
- (2) 同 第16頁1行目、

「とができる。」の次に下記の文を追加する。

「なか、無機微粒子の具体的な例としては、酸化チタン、シリカ、タルク、炭酸カルシウム、フッ素ナトリウムなどを挙げることができ、その配合量は0.1~7wt%、好ましくは0.3~6wt%である。また、これらの無機微粒子の中でも特に酸化チタン0.3~7wt%、好ましくは1~6wt%の配合が成形加工性および防錆性の点で好ましい。」

- (3) 同 第31頁13行~15行目、

「実施例1で使用したIPA/IEA」を次の通り補正する。

「実施例1で使用したIV=0.62のPET、IV=0.88のPET/I(共重合モル比83/15)、IV=1.0のPET/I(.65/35)の他、IV=0.95のPET/I(80/20)と、IV=1.10のPET/I(80/20)と、IPA/IEA」

-2-

銅板を作った。

これらの銅板170mmを完成し、製鋼館の中で100℃の蒸気を40分間あてて蒸気を行なつた。次いで製鋼館の中から板を取り出して、板のフランジ部地面のフィルムの状態を観察した。M11の接着層組成物を用いた板は本接着温度230℃ではフィルムが剥離が生じなかったが、本接着温度205℃ではわずかにフィルムが剥離が認められた。M20の接着層組成物を用いた板では本接着温度205℃、250℃のいずれでもフィルムが剥離はなかった。M21の接着層組成物を用いた板は、接着層組成物中の高融点ポリエチレンが多すぎるので、本接着温度205℃、250℃ともフィルムの大規模な剥離があり、M11、M20のそれよりも大いに劣っていた。M11とM20の接着層組成物の比較から、蒸気処理後においても「ターラン」ブレンドにより更に高い接着力が確保されることがわかった。

実施例8

実施例2のM11と12の接着層組成物を、酸化

-4-

チタンを25wt%を含む厚さ1.6mmのP.E.T-B.O.上に厚さ10μmに押出ラミネートし、全体の厚み2.6mmの2層フィルムを作った。このフィルムを実験例1と同様にして電解クロム酸処理鋼板の片面にラミネートした後、もう一方の面を印刷し、板り加工を行なつて両面無隙目面を作ると共に両面も作った。

これらの被覆鋼板はいずれも成形加工性が良好(○)で欠点のない面を作ることができた。まづ、ろれンシングの試験を作り、50℃で10ヶ月貯蔵した後開出し、面の内面を観察したところ変色や腐蝕が全く見られず良好な防錆性(◎)、接着力(◎)であつた。

また酸化チタンの能べい効果に邪魔されずに鋼板の腐蝕の程度を定量的に調べるため、試験内の発生水素量を測定した。測定は開封時に管内のガスを採取し、ガスクロマトグラフィにより水素量を測定し、10回の平均値から求めた。

発生水素量は#11の被覆鋼板試片を用いたものでは0.014ml、#12のそれは0.013mlと非常

実験例56-10451(14)

に少なく、実用上弊は何ら問題のないことがわかつた。

比較のためにP.E.T-B.O.に酸化チタンを含まない実験例2の#11,12を設けたまづろれンシングの試験は、50℃、10ヶ月で腐蝕性は○～(△)、接着力は○～△であり、発生水素量はそれぞれ0.045、0.046mlと大きく、上述の酸化チタン添加の場合よりも劣解が進行していることがわかつた。

かくして酸化チタンを添加した2層フィルムであれば、無添加の場合よりも成形加工性、接着力が改良され、酸化チタンによる単なる能べい効果から考えられる以上に防錆性が改良されることがわかつた。

昭 56 10.22 87

手 続 補 正 書

昭和 56. 10.24 日

特許庁長官 島 田 孝 樹 殿

特許法第17条の2の規定による補正の掲載

昭和 54 年特許願第 85289 号(特開昭
56-10451 号 昭和 56 年 2 月 2 日
発行公開特許公報 56-10451 号掲載)につ
いては特許法第17条の2の規定による補正があっ
たので下記のとおり掲載する。

INLCP.	類別 番号	序内整理番号
B32B 15/08		6766 4F
B65D 25/14		6686 3E
65/40		6443 3E

1. 事件の表示 昭和54年特許願第85289号
2. 発明の名称 容器用樹脂被覆金属板
3. 補正をする者
事件との関係 特許出願人
住 所 東京都中央区日本橋區町2丁目2番地
名 称 (315) 東レ株式会社
代表取締役 伊 藤 昌 壽
(2614)
4. 代理人
郵便番号 103
居 所 東京都中央区日本橋區町2-2東レビル
東レ株式会社 特許部
(TEL 245-5648)
氏 名 (8040) 中 村 五 郎
5. 補正命令の日付 自発
6. 補正により増加する発明の数 なし
7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および昭和55年10月3日付の手続補正書
8. 補正の内容

- (1) 明細書 第3頁18行目
「プロセスであるが」を「プロセスにより製造さ
れるが」と補正する。
- (2) 同 第15頁5行目
「95」を「99」と補正する。
- (3) 同 第36頁19行目
「ポリエステル」を「ポリエステルのみ」と
補正する。
- (4) 昭和55年10月3日付で提出せる手続補
正書 第6頁7～8行目
「と大きく、上述の酸化チタン添加の場合よりも
発酵が進行」を「で、上述の酸化チタン添加の場
合よりも発酵が若干進行」と補正する。

(149) /

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☒ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.